

## ⑪ 特許公報 (B2)

昭63-394

⑫ Int. Cl.

C 04 B 35/58

識別記号

103

府内整理番号

U-7158-4G

⑬⑭ 公告 昭和63年(1988)1月6日

発明の数 1 (全22頁)

⑮ 発明の名称 立方晶系窒化硼素圧縮体の高温高圧製造方法

⑯ 特願 昭53-78773

⑯ 公開 昭54-33510

⑰ 出願 昭53(1978)6月30日

⑯ 昭54(1979)3月12日

優先権主張

⑯ 1977年7月1日⑮米国(US)⑯812283

⑯ 発明者

フランシス・レイモン  
ド・コリガン アメリカ合衆国オハイオ州ウェスター・ビル・カレッジ・ク  
レスト・ロード641番

⑯ 出願人

ゼネラル・エレクトリ  
ック・カンパニイ アメリカ合衆国12305ニューヨーク州スケネクタディ・リ  
バーロード1番

⑯ 代理人

弁理士 生沼 徳二

審査官 酒井 正己

⑯ 参考文献

特開 昭50-61413 (JP, A) 特開 昭50-21000 (JP, A)

1

2

## ⑰ 特許請求の範囲

- 1 (a) 実質的に触媒活性物質のない選択配向、六方晶系の熱分解窒化硼素を端縁斜切円板の形状にて、変換している間汚染から上記窒化硼素を保護する手段を有する反応セルに入れ、
  - (b) 上記セルおよびその内容物を約50~100キロバールの圧力にて圧縮し、
  - (c) 上記セルおよびその内容物を窒化硼素状態図の立方晶系窒化硼素安定領域内の約1800°C以上の温度に加熱し、
  - (d) 上記工程(b)および(c)の圧力および温度条件を上記熱分解窒化硼素の焼結多結晶立方晶系窒化硼素圧縮体への変換に十分な期間維持し、
  - (e) 上記セルの加熱をやめ、さらに
  - (f) 上記セルに加えられた圧力を解除することを特徴とする焼結多結晶立方晶系窒化硼素圧縮体の高温高圧製造方法。
- 2 上記熱分解窒化硼素を基体核形成によって形成する特許請求の範囲第1項記載の方法。
  - 3 上記熱分解窒化硼素を純度99.99%以上の窒化硼素とする特許請求の範囲第1又は2項記載の方法。
  - 4 上記熱分解窒化硼素の密度を1.8~2.28 g/cm<sup>3</sup>とする特許請求の範囲第1乃至3項のいずれかに記載の方法。

5 上記保護手段が、変換中に上記窒化硼素を包围するための金属シールドよりなる特許請求の範囲第1乃至4項のいずれかに記載の方法。

6 上記窒化硼素を單一本体とする特許請求の範囲第1乃至5項のいずれかに記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は多結晶質研磨材圧縮体の製造方法、特に六方晶系窒化硼素(HBN)から立方晶系窒化硼素(CBN)圧縮体を製造する直接転換法およびこれにより得られる生成物に関する。

窒化硼素は3つの結晶形態が知られている。

(1) 黒鉛炭素に類似した構造の軟質黒鉛型(六方晶系)形態(HBN)、(2) 六方晶系ダイヤモンドに類似した構造の硬質ウルツ鉱型(六方晶系)形態(WBN)、および(3) 立方晶系ダイヤモンドに類似した構造の硬質閃亜鉛鉱型(立方晶系)形態(CBN)の3種である。

この3種の窒化硼素(BN)結晶構造は、一連の原子の薄板(層)を積重ねた形状として具象化できる。低圧黒鉛型構造では、積重ね層は、六角形の頂点が硼素および窒素原子で交互に占められた平面状融合六角形から構成され(タイル状)、これらが垂直に積重ねられて、第1A図に示すようにBおよびN原子が積重ね方向[001]に交互

25 に来るようになっている。これより稠密なCBN

およびWBN結晶構造では、積重ね層の原子が平面からはずれてひだ状に配置され、層の積重ね方の違いにより2種の稠密構造のいずれかとなる。第1B図および第1C図に示すように、CBNおよびWBN構造の層積重ね順序はそれぞれ

……ABCA……および……ABAB……

として記号表示できる。

HBNおよびWBN結晶においては、層が[001]方向に沿つて積重ねられる（即ち、c結晶軸が層に直角である）が、CBN結晶においては層が[111]方向に沿つて積重ねられている。これらの層は六方晶系積重ね層または面と称される。HBNでは層内の原子間の結合が主として強い共有結合であるが、層間には弱いファン・デル・ワールス結合が働くだけである。WBNおよびCBNでは1原子とそれに隣接する4つの原子との間に主として強い共有四面体結合が形成される。

硬質相BN圧縮体は2つの一般タイプ、即ちクラスター圧縮体および複合圧縮体に分類される。

クラスター圧縮体は、(1)自己結合関係で、または(2)結晶間に位置する結合媒体により、または(3)(1)および(2)の適当な組合せにより研磨材結晶が結合されたクラスター（集結体）として定義される。特定のタイプのクラスター圧縮体およびその製造方法の詳細は、例えば米国特許第3136615号および第3233988号に開示されている。

複合圧縮体は、焼結炭化タングステンのような基体材料に結合されたクラスター圧縮体として定義される。基体への結合はクラスター圧縮体の形成中または形成後に形成することができる。特定のタイプの複合圧縮体およびその製造方法の詳細は、例えば米国特許第3743489号および第3767371号に開示されている。

既知のCBN圧縮体製造方法は一般に4つのカテゴリーに分類でき、それぞれ以下のように定義されている。(1)触媒転換法、即ち触媒金属または合金がHBNのCBNへの変態を補助し、同時に圧縮体を形成する1段階プロセス。(2)結合媒体法、即ち第1段階でHBNをCBNに転換し、第2段階でCBNの圧縮体への結合を補助する金属または合金と清浄なCBN結晶とを混合して圧縮体を形成する2段階プロセス。(3)直接焼結法、即ちCBN結晶の結合を補助する金属または合金を添

加せずに圧縮体を形成する以外はプロセス(2)と同一である2段階プロセス。(4)直接転換法、即ち触媒および/または結合媒体の助けなしで実質的に純粋なHBNをCBN圧縮体に直接変態する1段階

5 プロセス。

触媒および結合媒体法は一般に不利である。その理由は、触媒および結合媒体が硬さの点でCBNより低く、最終的に得られる物体中に残留し、これにより物体の硬さおよび耐摩耗性が減少するからである。触媒形成CBN圧縮体の詳細については特に米国特許第3233988号、第4欄第3行～第6欄第41行および米国特許第3918219号を、また結合媒体を用いるCBN圧縮体の詳細については特に米国特許第3743489号および第3767371号を参照されたい。

直接転換法は、理論的には可能であるものの、実際にはロスが大きいことが認められている。その理由は、十分な数の結晶一結晶結合を圧縮全体にわたつて均一分布状態で一貫して達成するのが困難だからである。このような結合がないと、圧縮体の強度および密度が理想より低くなる。

静的圧力条件下での直接転換、即ち100Kbar以上の圧力でのHBNのより稠密なウルツ鉱型または立方晶系（閃亜鉛鉱型）相への直接転換は、25 “J.Chem.Phys.” 第38巻（1963年）、第1144～49頁のバンディ（Bundy）らの論文および米国特許第3212852号に詳述されている。この方法の欠点は、約100Kbarの圧力範囲で有効反応体積が限定され、これがため転換される多結晶圧縮体生成物30 の寸法が限定されることである。

もつと最近では、100Kbar以下の圧力でのHBNのCBNクラスター圧縮体への直接転化に関する報告および特許が多数刊行されている。これらの刊行物の代表例を挙げると次の通りである。

- 35 1 若槻らの特公昭49-27518号
- 2 若槻らの特公昭49-30357号
- 3 若槻らの特公昭49-22925号
- 4 若槻らの米国特許第3852078号
- 5 若槻ら “Synthesis of Polycrystalline Cubic Boron Nitride”, Mat.Res.Bull., 7, 999-1004(1972)
- 6 市瀬ら “Synthesis of Polycrystalline Cubic BN(V)”, Proceedings of the Fourth International Conference on High

Pressure、京都、1974年、第436~440頁

7 若槻ら "Synthesis of Polycrystalline Cubic Boron Nitride(VI)"、Proceedings of the Fourth International Conference on High Pressure、京都、1974年、第441~445頁

8 白田の英国特許第1317716号(1973年5月23日)「立方晶系窒化硼素の製造方法」

上記刊行物1~7は直接転換が圧力>50Kbar(好ましくは60Kbar以上)および温度>1100°Cで起ることを報告しており、一方刊行物8は圧力60Kbar以上および温度範囲1800~3000°Cでの転化を報告している。

これら刊行物では一般にHBN粉末を出発材料として使用する。2つの刊行物6および7は熱分解窒化硼素(PBN)を出発材料として用いることを報告している。PBNおよびR-PBNおよびその採用可能な製造方法に関する詳細については、米国特許第3152006号および第3578403号を参照されたい。

刊行物6では、CBNクラスター圧縮体の合成用出発材料としてPBNを用い、直接転換法を69Kbarの圧力および1800~1900°Cの温度で実施している。かくして得られる生成物(第436頁の表1)は種々の量の未転化HBNを有する「軟質塊状体」として特徴付けられる。

刊行物7ではウルツ鉱型窒化硼素(WBN)およびCBNの合成用の出発材料としてPBNを使用する。PBNを出発物質としてWBNまたはCBNを成功裡に形成した結果は一つも報告されていない(第442頁の表1参照)。

PBNは代表的には $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ 蒸気を黒鉛基体上で熱分解することにより生成される低圧力形HBNである。堆積した状態でこの熱分解窒化硼素は高純度99.99+%で、密度が約2.0~2.18 g/cm<sup>3</sup>(結晶質HBNの密度は2.28)、結晶寸法が50~100Åおよび選択結晶配向が[001]方向(c軸)で50°~100°である。炭素系における類似の熱分解炭素の場合と同じく、PBNの構造はよくわかつていない。PBNおよび熱分解炭素の構造を説明するために種々のモデルが提案されている。ターボストラテイツク(turbostratic)状態と称されるよく用いられるモデルによれば、BおよびN原子が融合六角形黒鉛型BN状層のほど平行な積重ねを形成するが、積重ねは層に平行な移行に関

して不規則かつ層への垂線のまわりでの回転に関して不規則である。他のモデルは層内での欠陥や歪みを強調している。熱分解材料における層間の間隔の増加(結晶質HBNの場合の3.33Åに対しPBNの場合3.42Å)は主として、積重ね方向の乱れの結果として層間の弱いファン・デル・ワールス引力が減衰することに基づく。

PBNは著しく不規則であるが、結晶秩序がまったくないわけではない(非晶質ではない)。不完全ではあるが、BおよびN原子が黒鉛型の層に組織されている。層の規則的積重ね配列が存在しない点がもつとも顕著なことである。熱分解BNを第1図に示すHBN構造に転換するには、広範な構造変換が必要となる。

15 「堆積したまま」のタイプのPBNを以下「未再結晶化熱分解窒化硼素(U-PBN)」と称する。

他の既知のタイプのPBNは再結晶化熱分解窒化硼素(R-PBN)である。これはPBNの圧縮アーニールにより形成され、理論密度が2.28 g/cm<sup>3</sup>で、層間間隔3.33Åを有する高度結晶質構造で、純度が99.99+%で、選択微結晶配向が[001]方向(c軸)で約2°である。

各タイプのPBNは固体連続薄板の形状でつくられ市場で入手できる。この薄板では、各微結晶の六角形積重ね面が薄板の主平面に対して選択配向度(°)で整列されている。従つて、U-PBNの六角形積重ね面(001)は薄板の主平面に対して約50°~100°の間で変化する角度で配置され、一方R-PBNの(001)面は薄板の主平面に対して約2°以下の範囲で変化する角度で配置されている。

R-PBNについては米国特許第3578403号を参照されたい。

35 PBNは「基体核形成」および「連続再核形成」として分類することもできる。基体核形成PBNは、新しい核形成部位として作用する一緒に堆積される気相生成粒子を実質的に含まない材料として特徴付けられる。連続再核形成材料は、堆積処理中に連続再核形成の原因となる一緒に堆積される気相生成粒子の存在により特徴付けられる。一緒に堆積される気相生成粒子の濃度、従つて再核形成度は堆積処理中に現われる成長円錐の寸法に反映される。大きい成長円錐は基体核形成材料の

特徴であり、従つて低い再核形成度と関連しており、小さい成長円錐についてはその逆のことが言える。成長円錐構造は低倍率で観察することができる。用語「基体核形成」および「連続再核形成」PBNは多かれ少なかれ最終ミクロ組織のタイプを定める。ミクロ組織の範囲は、高濃度と一緒に堆積される気相生成粒子を含有する連続再核形成ミクロ組織から一緒に堆積される粒子を含まない基体核形成構造までの間に存在する。

また、前記米国特許第3212852号、第10欄第19～24行に、PBNを直接転換法の出発材料として行い、直接転換を100Kbar以上の圧力で行うことが開示されている。

前記従来の刊行物の教示に従つて生成したクラスター圧縮体が、これら圧縮体の切削工具インサートとしての有効性を測定するように設計された試験において、所望の性能レベルを達成できていないことを確かめた。

そのほか、電子機器の小型化傾向から、ソリッドステート装置用の優れた熱消散基体（ヒートシンク）が必要とされている。例えば、ほとんどすべてのマイクロ波装置において、作動中に発生する熱により効率が低下することになる。発生した熱の消散は作動を制限する臨界的因子である。よく用いられるヒートシンク材料、即ち酸素を含まない高熱伝導性銅は熱伝導率が常温で約 $4W/cm^2\cdot K$ である。良好な誘電特性が必要な用途に対しては、熱伝導率が銅の約半分であるが、焼結酸化ベリリウムがよく用いられる。高い熱伝導率と良好な誘電特性とを組合せることが新しい基体材料として特に望ましい。

II a型単結晶ダイヤモンドは既知の材料中もつとも高い常温熱伝導率を有し、現在一部のマイクロ波装置に限られた範囲で用いられている。優れた熱消散性を有するダイヤモンド基体の既知の用途は、ソリッドステートマイクロ波発振器、例えばGunnおよびIMPATTダイオード用のヒートシンクから、ソリッドステートレーザー、大電力用トランジスタおよび集積回路用のヒートシンクまでの範囲にわたっている。この用途が左程広範ではないのは、成形にコストがかかり困難だからである。

II a型単結晶ダイヤモンドより安価な熱伝導率の高い材料が、もしも良好な誘電特性を有し、か

つII a型ダイヤモンドより大きな部品に成形可能であれば、それは非常に望ましいものである。

ダイヤモンド以外に、CBNが誘電性ヒートシンク材料としての可能性をもつことが示唆されて

いる。スラック（Slack）は、“J.Phys. Chem. Solids”、34巻（1972年）、321頁で、純粋な単結晶CBNが約 $13W/cm^2\cdot K$ の常温熱伝導率を有することを予想している。最近までのところ焼結CBN圧縮体に関しては最高値約 $2W/cm^2\cdot K$ が報告

されているにすぎない。しかし、特開昭50-61413号に、自然に生じる同位体濃度の焼結圧縮体の場合の熱伝導率 $1.7W/cm^2\cdot K$ に対して、同位体濃縮焼結CBN圧縮体の場合に、 $6.3W/cm^2\cdot K$ のように高い熱伝導率の値が報告されている。

従つて本発明の目的は、優れた性能特性を有する強い耐摩耗性CBNクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、高温高圧条件下でHBNの直接転換により大寸法のCBNクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、比較的経済的な高温高圧条件下で材料除去用途に有用な寸法が十分大きいCBNクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、常温（300K）熱伝導率 $(K)$ が $2W/cm^2\cdot K$ 以上、好ましくは $6W/cm^2\cdot K$ 以上であるCBNクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、HBNのCBNへの直接転換により、微結晶寸法が常温フオノン平均自由行程長より大きく、粒子（微結晶）間の熱抵抗が粒子境界の酸化物汚染により増加されない高熱伝導性CBNクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、電子装置のヒートシンク用途に適当な熱伝導率を有するCBNクラスター圧縮体を経済的に製造することにある。

本発明の他の目的は、高い熱伝導率、高い電気抵抗、低い比誘電率および低い誘電正接を有するクラスター圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、二次結合剤または焼結助剤相を含まない高熱伝導性多結晶CBN圧縮体を製造することにある。

本発明の他の目的は、フオノン散乱中心として働き、従つて熱伝導率を制限する不純物（特に酸素および窒素不純物）を含まない多結晶CBN压

縮体を製造することにある。

上述した目的を達成するために、本発明によれば60Kbar以上、好ましくは約65Kbar以上の圧力およびCBN安定領域内の約1800~2000°Cまたはそれ以上の温度でPBNの直接転換を行う。PBNを立方晶系相に変態するとともに強い結晶間結合を発達させるのに十分な長い時間の間この高温高圧条件を維持する。出発材料としては基本核形成PBNが好ましく、これにより極めて良好な結果が得られる。本方法の生成物は、選択配向微結晶を有する硬い耐摩耗性CBNクラスター圧縮体である。PBNを限定された温度範囲(好ましくは約2100~2500°C)で変態させることにより、約2~9W/cm²の熱伝導率および1000Å以下から1×10⁵Å以上までの結晶寸法を有するCBNクラスター圧縮体を生成することができる。

次に本発明を図面につき説明する。

第2~5図はそれぞれ、本発明に従つてCBNクラスター圧縮体を製造するのに用いる通常のベルト型高温高圧装置と組み合わせるのに適当な、円筒状反応セル11, 201, 13および15を示す。第2図にはベルト装置の好適例もその内部に反応セル11を収容した状態で簡単に図示してある。ベルト装置の詳細は米国特許第2941248号に開示されている。

第2図において、ベルト装置17は1対の焼結炭化タンクステンパンチ19および21と、同じ材料の中間ベルトまたはダイ部材22とを具える。ダイ部材22は反応セル11を内部配置し得る開口25を有する。パンチ19とダイ22との間およびパンチ21とダイ22との間にガスケット/絶縁アセンブリ27および29を配置する。各アセンブリは1対の熱絶縁および電気不導通性バイロフライイト部材30および31と中間金属ガスケット32となりなる。

反応セル11は円筒状溶岩ブッシング51を具える。ブッシングはほかにガラス、軟質セラミック、滑石、ステアタイト、バイロフライイトまたは石けん石でつくることができる。ブッシング51内に同心的に黒鉛の抵抗加熱管53を隣接配置する。管53内に同心的にタンタルの汚染シールド管55を配置する。シールド管55の外側に、熱間プレス窒化硼素または他の高温絶縁材料の栓57, 59を配置して加熱管53の両端を閉じ

る。栓57, 59を導電性炭素スリープ61, 63で囲む。

黒鉛加熱管53の両端に導電性金属の端部円板35, 37を配置して加熱管への電気接続部を形成する。各円板35, 37に端部キヤップアセンブリ39, 41を隣接させる。各アセンブリはバイロフライイトの栓または円板45に導電性鋼リング46をはめた構成である。

シールド管55内の中心にPBN出発材料の円板65を配置する。円板65の両側に1対の炭素のスペーサ円板67, 69を一つ宛配置する。スペーサ円板67, 69のさらに外側に1対のタンタルの汚染シールド円板71, 73を配置する。シールド円板71, 73のさらに外側に1対の熱間プレスBNの電気絶縁性円板75, 76を配置して、シールド管55の両端を閉じる。

シールド管55およびシールド円板71, 73は、転換および焼結過程に干渉するのが確かめられている汚染物が、高温高圧条件下での転換時にサンプル中に拡散するのを防止する作用をなし、或は汚染物のゲツタとして働く。

シールド材料として、転換および焼結過程に干渉せず、PBNサンプルへの不純物の侵入を防止する他の金属を用いることもできる。他の金属シールドはIV族金属、例えばチタンおよびバナジウム、V族金属、例えばジルコニウム、モリブデンおよびニオブ、およびVI族金属、例えばハフニウムおよびタンクステンを包含するが、これらに限定されない。

第3図は本発明を実施するのに好適な反応セルの第2の例を示す。この反応セル201は第2図の場合と同様の円筒形溶岩ブッシング(図示せず)を具える。ブッシング内に同心的にタンタルの汚染シールド管205を隣接配置する。さらに、シールド管205内に同心的に黒鉛の抵抗加熱管207を配置する。

加熱管207の中心にPBN出発材料の端縁斜切円板209を配置する。円板209の両側に1対の炭素のスペーサ円板211, 213を一つ宛配置する。スペーサ円板211, 213のさらに外側に1対のタンタルの汚染シールド円板215, 217を配置する。シールド円板215, 217のさらに外側に、順次、1対の電気絶縁性熱間プレスBN円板219, 221、1対の炭素円

板223, 225および1対の熱間プレスBN円板227, 229を配置する。このセル構造は、出発材料円板209とタンタル管205との間に加熱管207を配置することにより円板209から形成される圧縮体にタンタル管205が積層されるのが回避され、このセルで生成した圧縮体には亀裂が少ないという点で、第2図のセル構造より優れていることを確かめた。

本発明の他の特徴に従えば、セルで生成するクラスター圧縮体の亀裂をさらに減らすために、出発材料円板209の円周端縁を面取りもしくは斜切するのが有利なことが確かめられた。これは、セルの圧力解除の際に誘発される端縁応力を解放し、これにより圧縮体への亀裂の発生をさらに減少させるためであると考えられる。円板209の端縁斜切形状は転換後のクラスター圧縮体にそのまま保持される。このようなクラスター圧縮体から切削工具を形成する場合には、所望に応じて斜切端縁を研削除去すればよい。

第4および5図は反応セルの他の設計例を示す。これらは特に好適なわけではないが、本発明を成功裡に実施することができるものである。後述するように、この設計では高温高圧条件下での転換中に出発材料が汚染されるのを防ぐシールドが含まれていない。

第4図に示すように、反応セル13は円筒形溶岩ブッシング101を具える。ブッシング101内に同心的に黒鉛の電気抵抗加熱管103を隣接配置する。加熱管103内に同心的に熱間プレス窒化硼素管104を隣接配置する。この管104はセル内部を加熱管103から電気的に隔離する機能をなす。管104内にかつその両端に1対の高温電気絶縁性端部栓105, 107を配置する。栓105, 107は熱間プレス窒化硼素、酸化アルミニウム、溶岩または等価材料よりなる。端部栓105, 107に隣接する管104の内部に1対の炭素栓109, 111を配置する。栓109, 111は圧力伝達媒体として作用する。炭素栓109, 111間にPBN出発材料の円板13を配置する。

第5図の反応セル15は、管104を省いたこと以外は第4図のセルと同一である。第4図および第5図で対応する部品には同一符号を付してあ

複数の室を設けて複数のPBNサンプルを同時に転換できるように、第2～5図の反応セル1, 13, 15および201を設計変更し得ることは当業者には明らかである。このことは、複数の出発材料サンプル円板を黒鉛円板または他の不活性分割部材間にはさむことによって達成される。

上述した装置に高圧および高温の両方を同時に加える操作技術は超高压業界でよく知られている。上述した説明は一つの高温高圧装置に言及しているだけである。種々の他の装置により本発明に使用し得る所要の圧力および温度を得ることができる。

第6図にバンディ (Bundy) およびウエントーフ (Wentorf) が "J.Chem.Phys." 38巻 (1963年) 1144～1149頁に示した窒化硼素状態図を示す。この状態図において、ABはCBNとHBNとの相平衡境界である。領域EBC内でEB以上の圧力ではHBNのWBNまたはCBNへの自然転換が生じることが確められている。斜線区域FBの左側の比較的低い温度では、領域FBE内で、主要転換モードはWBNとなる。FBの右側の比較的高い温度では、領域FBC内で、主要転換モードはCBNとなる。

本発明の方法を実施するにあたつては、PBNサンプルを入れた反応セルを高温高圧装置に装入し、状態図(第6図)のバンディーウエントーフの直接転換領域の下側(即ち、線EBの下側)の温度および圧力値に、まず圧縮し、次いで加圧下で加熱する。PBNを強く焼結されたCBNクラスター圧縮体に変換するのに十分な時間上記高温高圧条件を維持する。次にサンプルを加圧下で十分に冷却し、圧力解除前の再転換を防止する。

第6図および第7図(後述)に示す長方形Mは第7図に示す好適操作領域と第6図の完全なバンディーウエントーフ状態図との全体的位置関係を示す。

第7図は低圧力領域における一連の直接転換および再転換実験の結果を示す。直接転換実験はPBNサンプルに対して第2図の型式のセルで10分の加熱時間の間行つた。再転換実験はPBNのCBNへの直接転換により予め製造されているCBNクラスター圧縮体に対して、同じく第2図

図において、PBNのCBNへの転換は領域JHI内で達成され、CBNのHBNへの再転換は線GHIより上の温度で達成された。第7図にはパンディーウエントーフ状態図からのCBN/HBN平衡線ABの線分KLも示されている。この結果は、CBN安定領域がパンディーウエントーフ平衡線KLを越えて延在することを示している。1850～1900°Cの温度でPBNのCBNへの部分的転換が達成されるけれども、実際上機械加工用途に適当なCBN圧縮体を得るには約2000°C以上の温度が必要であることを確かめた。

本発明を実施するためにPBN出発材料を選択する場合、変換が進行しかつ大きな強いく焼結した塊状体が一層確実に生成させるようにするために、基体核形成PBNを使用すべきであることを確かめた。出発材料として連続再核形成PBNを用いると、転換が抑制される。

本明細書において、用語「基体核形成PBN」は、(連続再核形成材料に特徴的な)同時堆積される気相生成粒子の濃度が十分に低く、PBNの強い緊密に結合したCBNクラスター圧縮体への転換に干渉しないような材料を意味する。

本発明を実際にに行う場合、PBNの転換および焼結挙動に広範な変化が見られる。

PBN円板状サンプルについて下記のタイプの挙動が観察された。

- A PBNがまったく転換しない。
  - B 強く結合した(十分焼結された)クラスター圧縮体へのほど完全な転換が起る。但し、約1800～2000°C以上の温度での限定された温度範囲にわたってのみ。
  - C PBN円板の頂面および底面に平行な層内に強い結合を伴なう転換が起るが、サンプルの残部は未転換のまゝである。Bの場合と同様、この層型転換は1800～2000°C以上の温度でのみ起きり、転換層は通常PBN円板の頂面または底面いずれかに位置する。
  - D 一層広い温度範囲にわたってPBNが貧弱に焼結されたクラスター圧縮体にはほど完全に転化する。
- 上述した2種の完全転換型圧縮体BおよびD間の外観および特性上の差は極めてはつきりしている。B型圧縮体は外観上黒色で赤色光を透過し、一方D型圧縮体は外観上くすんだ灰色から乳白色

で、HBN粉末の直換転換により形成された圧縮体に色が酷似している。B型圧縮体はD型圧縮体より密でかつ著しく硬い。

転換挙動の変化は理論上の2要因により説明される。

1 PBNのミクロ組織の変化。

2 最初純粋なPBNが高温高圧条件下での転換中に、高温の周囲セル部品からの活性元素のPBNへの拡散により汚染されること。

10 PBNを拡散障壁で包囲することによりPBNの汚染を防止するよう設計されたセル11(第2図)のような反応セルにおいては、A、BおよびCの結果のみが得られた。本発明によれば、PBN出発材料の純度(99.99+%)が変換の間維持され、従つて極めて高純度(99.99+%)のクラスター圧縮体が形成されると考えられる。

汚染が起り得るセル、例えば第4、5図のセル13、15では、4つの型の転換すべてが生じ、D型転換が主であった。これらの結果はD型転換が不純物で誘起されることを示唆している。また、清浄な環境下での転換挙動の変化(上記A、BおよびC型)はPBNのミクロ組織に關係づけ得ることも確かめられた。特に、転換挙動はPBNに見られる成長円錐の寸法と相關関係があると考えられる。B型に転換したものは転換していないものに較べて著しく大きい(顕微鏡観察で)成長円錐構造を有する。

円板におけるミクロ組織の変化が観察されるPBN円板はC型の層転換が生じ、転換層は未転換層より大きい成長円錐を有する。C型層転換を得るために用いられた材料に一層高い温度および圧力を加えると、B型転換が得られる。しかしこのような材料を用いることは好ましくない。その理由は、一層高い温度および圧力の使用により、良好なクラスター圧縮体を製造するコストおよび困難性が非常に大きくなるからである。

さらに、種々の酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ )をほかには汚染されていない実験に導入すると、その結果PBNサンプルのミクロ組織に關係なく、1500～1700°Cの低い温度範囲で転換が生じることを確かめた。しかし、このようにして形成された圧縮体は、清浄な条件下で基体核形成PBNから製造された圧縮体と較べて、密度が低く強度が著しく低く、そして汚染環境下で得られ

たD型圧縮体に類似している。これらの結果は、酸化物が汚染源であり、CBNへの転換を促進する上で活性であるが、焼結に有害であることを示唆しているようである。

酸化物添加により（または汚染環境下で）製造された圧縮体は外観および強度の面で、HBN粉末の高温高圧転換により製造された圧縮体と類似している。連続再核形成PBNを用い、酸化物を添加し、CBNへの転換に必要とされる温度より低い温度で行った実験において、PBN平板の連続ターポストラティック構造が理想的六方晶構造を有するHBN粉末に再結晶化させることを確かめた。これらの結果は、PBNの酸化物誘起転換において、最初にPBNが粉末状に再結晶され、次いで再結晶（および汚染）粉末がCBNに転換されることを示唆している。この機構は、PBNの酸化物誘起転換およびBN粉末の転換により得られる圧縮体の類似性を説明する。

粉末状出発材料から大きな多結晶塊状体を形成することの主要欠点は、個々の粒子の表面汚染により粒子間の焼結（結合）が阻止され、従つて得られる圧縮体の強度が減少することである。

$B_2O_3$ および水分を含めて酸化物汚染物が反応セル中に存在することは焼結過程にとつて特に有害である。

水分（ $H_2O$ ）がHBN粉末のCBNへの転換に触媒作用を有するが、焼結に有害作用をなすことは既知である（例えば、上記刊行物6）。本発明においても、PBN転換に対する種々の酸化物（ $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $B_2O_3$ ）について同じ作用が観察された（実施例4参照）。

本発明の他の特徴によれば、選択配向PBN出発材料とCBNクラスター圧縮体との構造的関係が転移の間維持され、従つて生成するCBNクラスター圧縮体も選択配向されていることが確認された。

前述したように、R-PBNおよびU-PBN平板材料はその微結晶C軸が平板サンプルの主平面に直角な軸線に対して選択配向されている。R-PBNは約2°またはそれ以下の選択配向を有し、U-PBNは約50°～100°の選択微結晶配向を有する。

R-PBNのCBNへの直接転移において、元の形状と転換形状との間のエピタキシャル関係は六

角形積重ね層の平行度である。即ち、R-PBNの（001）面はCBNの（111）面にはゞ平行である。U-PBNでは、六角形積重ね面の配向がCBNへの転換後も同一であると考えられる。

- 5 U-PBNおよびR-PBNの双方について、活性化エネルギーは約200Kcal/molであると考えられる（この値は気化エネルギーに一致する）。このような高い活性化エネルギーは、直接転換プロセスにとつて、原子がCBNに再形成される前にPBN格子の分裂が本質的に必要であることを意味する。両タイプのPBNに見られるエピタキシャル関係は、格子の分裂およびCBNへの再配置が、中間の不規則相を経過せずに規則的に進行することを示唆している。U-PBN平板に関する10 加圧方向に直交する転換CBN表面のX線回折検査はCBNの（111）および（220）反射が大きく発現することを示し、これは六角形積重ね面（またはc軸）の配向の比較的広い変動が維持され、最初のU-PBN平板の配向の比較的広い変動と一致することを示唆している。このことはCBNの六角形積重ね面が加えられる圧力（六角形積重ね面に直角に加えられる）の方向により影響されないことを意味する。その理由は、積重ね面が加えられた圧力の方向に直角に整列された状態にならないからである。R-PBNにおいてc軸の角分布が著しく狭い場合には、極めて弱いCBN（200）回折が見られる。これらの結果は、U-PBNの微細再結晶が高い圧力でCBNへの変換以前に起ることを示唆し、CBNに転化してR-PBNの構造に類似の高度配向構造となる以前にU-PBNが最初に再結晶することはない。
- 25 実施例14は、本発明のCBNクラスター圧縮体の結晶構造に関する前記の説明と関係している。
- 30 本発明の理解を一層深めるために、以下に本発明の実施例を示す。

以下の実施例では厚さ1.65～6.4mmの長方形平板の形状の熱分解窒化硼素（PBN）を用いた。平板を一辺約13mmの正方形に切断し、これを円筒形高圧セルに適合するように手によるやすり仕上げで円板とした。

円板をセルに装填した後、セルを第2図に示す通りのベルト装置に配置し、所望の圧力に加圧した。次にセルに電流を流してサンプルを加熱した。セルに供給される電力を手動調節することに

より加熱を制御した。所望の時間加熱した後、電力を切り、サンプルを冷却し、かかる後圧力を解除した。

以下の実施例で言及する複合圧縮体（基準例）は米国特許第3767371号の教示に従つて製造した。  
実施例 1

直径約12.6mm、厚さ約1.65mmのU-PBN円板形サンプルを第4図に示す通りのセルに入れた。装填済みセルをベルト装置で約65Kbarに加圧した。セルに電流を流してサンプルを加熱した。種々のサンプルに対する加熱温度および時間を第1表に示す。すべてのサンプルが多結晶CBNに転換されたが、第1表に示すように良好に焼結され強く結合したクラスター圧縮体と不十分に焼結され弱く結合したクラスター圧縮体とが得られた。

第 1 表  
条件

試験	温度(℃)	時間(分)	結合
A	2400	30	強
B	2400	30	強
C	2400	30	弱
D	2400	30	強
E	2360	20	強
F	2360	30	弱
G	2400	30	強

硬さ基準として、強いクラスター圧縮体は複合圧縮体に容易に擦り傷をつけ、弱いクラスター圧縮体は同じ複合圧縮体に擦り傷をつけないことを確かめた。

検量済密度のフロートを備える目盛付密度カラムを用いてこれら2タイプのクラスター圧縮体の密度を測定した。単結晶CBNの密度3.48～3.49g/cm<sup>3</sup>に比較して、試験Eで得られた強い圧縮体は3.43g/cm<sup>3</sup>の測定密度を呈した。試験Fで得られた弱い圧縮体は著しく密度が低く、3.36g/cm<sup>3</sup>以下の密度を有することが確認された（この密度は使用した密度カラムで測定し得る最低密度である）。

#### 実施例 2

厚さ1.65mmのU-PBN円板を第2図のセル内で65Kbarの圧力および約2300～2400℃の温度で30分間処理した。かくして得られた強く結合し十分焼結されたクラスター圧縮体は複合圧縮体に容易に擦り傷をつけた。サンプルをダイヤモンド研

削して表面の凹凸をとり、滑らかにつや出しして極さ試験用とした。

#### 実施例 3

3個の厚さ1.65mmのU-PBN円板を第4図のセルに入れた。3個のPBN円板を厚さ2.54mmの炭素スペーサ円板で隔離し、65Kbarおよび約2300～2400℃で30分間処理した。中央のPBN円板は硬い強く結合したCBNクラスター圧縮体に転換されたが、外側の2つの円板は弱いCBNクラスター圧縮体に転換された。2つの弱いクラスター圧縮体のうち1つを表面研削し、つや出しして硬さ試験用とした。

ヌーブ・ダイヤモンド压子付きのツーコン硬さ試験機を用いて、実施例2および3のつや出しサンプルに硬さ試験を行つた。第2表にまとめられた硬さ試験の結果は、強く結合したクラスター圧縮体の硬さが優秀であることを示している。比較例として測定した複合圧縮体の硬さは3000kg/mm<sup>2</sup>の压子荷重に対して3000～3500kg/mm<sup>2</sup>の範囲に入つた。

压子荷重 (g)	第 2 表 ヌーブ硬さ(kg/mm <sup>2</sup> )	
	強いPBN転換クラスター圧縮体	弱いPBN転換クラスター圧縮体
1000	6200～8000	1000～1200
2000	5800～7600	1000～1200
2500		975～1050
3500	4600～6600	

#### 実施例 4

下記の実験は種々の無機酸化物がPBNの高温高圧転換挙動に与える作用を示す。これらの実験では、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の薄層を第2図のセル内で厚さ1.65mmのU-PBN円板に隣接配置した。また、第5図に示す通りのセル内でPBN粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の50重量%混合物についても実験を行つた。処理条件および結果を次表に示す。

第 3 表  
条 件

試験	サンプル	圧力 (Kbar)	温度 (°C)	時間 (分)	結果
4A	PBN円板	65	1580	30	未転化、再結晶なし
4B	PBN円板/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	1580	30	PBN再結晶、CBNに部分的に転化
4C	PBN円板/MgO	65	1580	30	CBNにはほぼ完全に転化
4D	PBN円板/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	1580	30	PBN再結晶、CBNに部分的に転化
4E	1/1のPBN/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末混合物	65	750	30	変化なし
4F	1/1のPBN/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末混合物	65	1130	30	完全再結晶、CBNへの転化なし
4G	1/1のPBN/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末混合物	65	1580	30	CBNに完全に転化

これらの結果は種々の酸化物がPBNの再結晶および転化の双方に触媒作用を示すことを示している。これらの実験ではいくつかの強く結合した多結晶CBN破片が確察されたが、主要転換モードは低強度部材への転換であった。

#### 実施例 5

厚さ1.65mmのU-PBN円板を第2図に示すセル内で65Kbarおよび2200~2300°Cの条件下で30分間処理した。サンプルが部分的に転換され、強く結合した多結晶CBN層が円板の一表面に形成され、サンプルの残りの部分は未転化であった。このサンプルを切取ったPBN平板を顕微鏡観察したところ、平板のミクロ組織に変化があることがわかつた。特に、平板の転換を起した片側の成長円錐が、平板の転換を起さなかつた他方の側の成長円錐と較べて、大きかつ基体核形成材料の特徴をより多く具えていることが確かめられた。

#### 実施例 6

実施例5で用いたのと同じPBN平板から切取った第2のU-PBN円板を、第3図のセル内で65Kbarおよび2250~2350°Cで30分間処理した。結果は同じで、円板の片側に転換が生じ強く結合した層ができ、サンプルの残りの部分は未転化のまゝであった。

#### 実施例 7

実施例5および6で使用した平板とは異なる平板から切取られ、同じくミクロ組織が変化する他のU-PBN円板を、第2図の型式のセルで2200~2300°CWおよび65Kbarで30分間処理した。実施例5および6の場合と同様、円板の片側には基体核形成材料に特徴的な大きい成形円錐が生じ、他方の側には連続再核形成材料により特徴的な小さい成長円錐が生じた。本例でも大きい成長円錐

を有するPBN円板の片側の層にのみ転換が起つた。

#### 実施例 8

- 15 厚さ1.65mmのU-PBN円板を第5図のセルで65Kbarおよび2350~2450°Cで30分間処理した。得られた強く結合したCBNクラスター圧縮体を表面研削して両側面とも平坦に厚さを約0.762mmとし(元の厚さは約1.17mmであった)、これを直径12.7mm、厚さ3.17mmの焼結炭化タンクステンベースにエポキシ接着した。次に接着ユニットを直径8.89mmの円筒状に研削して切削工具インサートとして使えるようにした。

- 以下の実施例8Aおよび8BはBN粉末からの直25接転換により形成されるCBNクラスター圧縮体を示す。

#### 実施例 8A

- 窒化硼素粉末(カーボランダム社Carborundum Co.、Grade HPF)のサンプル30 0.5gを第4図の型式のセルに入れ、約68Kbarの圧力および2100°Cの温度で30分間処理した。得られた円板形圧縮体をX線回折分析したところ、BN粉末がCBNに転化していることが確認された。圧縮体を表面研削して頂面および底面を平坦にし、この圧縮体を焼結炭化タンクステン円板(厚さ1/8インチ)にエポキシ接着した。次に接着ユニットを直径8.89mmの円筒状に研削して切削工具インサートとして使えるようにした。

#### 実施例 8B

- 40 実施例8Aと同じBN粉末のサンプル2.0gを第5図の型式のセルに入れ、約68Kbarおよび2100°Cで30分間処理した。X線回折により、六方晶系BN粉末がCBNに転化していることが確認された。サンプルを3つの円板形スラッグの形状に再

21

生した。これらの円板のうちの1つを実施例8Aに記載したのと同様に切削工具インサートに成形した。

シリカ研磨材充填硬質ゴムの円筒状加工品を旋削する摩耗試験において、直接転化されたクラスター圧縮体は、複合圧縮体および実施例8Aおよび8Bの2つのクラスター圧縮体と比較して、優れた耐摩耗性を示した。この試験では工具を研磨加工品に対して下記の期間作用させ、かかる後工具の刃(ランド)摩耗を測定した。試験は切削速度137表面m/分、送り速度0.127mm/回転および切込み0.762mmで行つた。結果を第4表に示す。

第4表

圧縮体	切削時間(分)	工具刃摩耗(mm)
実施例8(クラスター)	5	0.10
	16	0.18
複合	5	0.16
	16	0.30
実施例8A	1	1.0
実施例8B	1.5	1.4
実施例9		

厚さ2.41mmのU-PBN円板を第2図に示す通りのセルで65Kbarおよび2200~2300°Cで30分間処理した。このサンプルを切取ったPBN平板を顕微鏡観察したところ、平板の両表面に基体核形成PBNに代表的な大きい成長円錐が見出された。得られた強く結合したCBNクラスター圧縮体を表面研削して両側面とも平坦にし、直径8.89mmの円筒状に研削して切削工具インサートとして使えるようにした。

## 実施例10

基体核形成熱分解BNに代表的な大きい成長円錐を呈する厚さ1.65mmのU-PBN円板を、実施例9で用いたのと同じ型式のセルおよび同じ条件で処理した。得られた強く結合したクラスター圧縮体も表面研削して平坦にし、直径8.89mmの円筒状に研削して切削工具インサートとして使えるようにした。

## 実施例11

基体核形成熱分解BNに代表的な大きい成長円錐を呈する厚さ1.65mmのU-PBN円板を、第4図の型式のセルで65Kbarおよび2100~2200°Cで30分間処理した。得られた強く結合したCBNクラスター圧縮体を下記の手順で切削工具インサー

トに加工した。

サンプルを表面研削して片側面を平坦にし、円筒状に研削して、外径16mmの焼結炭化タンクステンワッシャの内径7.44mmの収容部にはめた。サンプル、炭化物ワッシャおよびワッシャと同一外径の炭化物ベース円板を炭素サスセプタ(Susceptor)に配置し、互にろう付けして一体ユニットを形成した。ろう付け材料としては、チタンと通常の銅、銀、カドミウム、亜鉛合金との混合物、例えば「Easy Flo 45」(商標名)を使用した。

ろう付け後、炭化物ワッシャおよびサンプルの頂面を平坦に研削し、ユニットを偏心研削して圧縮体の切刃を露出させ、かくして第8図に示す通りクラスター圧縮体131、炭化物ワッシャ133および炭化物ベース135よりなる切削工具インサートを形成した。

## 実施例12

厚さ1.65mmのU-PBN円板を、第4図に示す型式のセルで65Kbarおよび2350~2450°Cで30分間処理して、多結晶CBNに転換した。PBNサンプルのミクロ組織は知られていないかった。しかし、強く結合した圧縮体が得られ、これを実施例11に記載した通りに切削工具インサートに加工した。

## 実施例13

厚さ2.41mmのU-PBN円板を第2図の型式のセルで65Kbarおよび2200~2300°Cの条件で30分間で転換させた。PBN円板は基体核形成材料に代表的な大きな成長円錐を呈した。得られた強く結合したクラスター圧縮体を、実施例11に記載した手順に従つて炭化タンクステンベース上の炭化タンクステンワッシャ内にろう付けした。但し炭化物ワッシャは直径0.38インチの収容部を有し、クラスター圧縮体をろう付け前に円筒状に研削した。(1)炭化物ワッシャ、圧縮体および炭化物ベースをろう付けし、(2)ワッシャおよび圧縮体を平坦に表面研削した後、同じろう付け合金を用いて固体炭化物円板をワッシャおよびサンプルにろう付けし、かかる後ユニットを偏心研削した。円筒状に研削した後、圧縮体を完全に覆う炭化物キヤップを厚さ約0.305mmまで表面研削した。炭化物キヤップの目的は研削作業中に切粉ブレーカとして作用することにある。

実施例 8 ~13の直接転換クラスター圧縮体から製造した切削工具を用いて、Iconel718およびT-1焼入鋼加工品を旋削する切削試験を行った。

Iconel718に対する試験は、実施例 8、9、10、11および13からの工具および2つの標準複合圧縮体インサート工具で行った。これらの試験では各工具を固体Iconel718棒に対して、送り速度0.127mm/回転、切込み0.508mmおよび第5表に示す切削速度で1.75分間作用させた。試験後、各サンプルに生じた刃の摩耗を測定した。結果を第5表に示す。

第 5 表

工具	形式	切削速度 (表面m/ 分)	工具刃摩 耗(μ)	
実施例 8	エボキシ 結合	125	150~180	15
// 9	自由配置	130	130~150	
// 10	自由配置	143	230	
// 11	ろう付け	119	130	
// 13	ろう付け (キャップ)	139	230	20
複合圧縮体No.1		146	180~200	
// No.2		145	200	
// No.3		134	200	

第5表から明らかなように、直接転換圧縮体工具の性能は標準複合圧縮体工具の性能に匹敵する。

25

\* 実施例11の工具および複合圧縮体工具の1つを、Iconel718棒に対する長時間切削に関する試験した。この試験では工具の刃の摩耗を時間の函数として測定した。第9図に各工具の工具刃摩耗を時間の函数としてプロットして示す。ここでも直接転換クラスター圧縮体工具の性能が標準複合圧縮体工具の性能に匹敵することがわかる。

T-1焼入工具鋼加工品（硬さ = Rc58~60）を旋削して実施例9および12からの工具を試験した。異なる旋削条件下で2組の試験を行った。これらの試験では、同一条件下で用いられる直接転換クラスター圧縮体および標準複合圧縮体の双方について工具刃摩耗を切削時間の函数として測定した。

試験条件および工具寿命（0.38mmの刃摩耗までの時間）を第6表に示す。第10図および第11図はそれぞれ、高速度および低速度試験について工具刃摩耗を時間の函数としてプロットした図である。両方の試験ともクラスター圧縮体が標準複合圧縮体より高性能であることがわかる。焼結炭化タングステンインサート（商標品Carboloyにて等級883および55Aとして市販されている）はこの条件下ですぐに、即ち約15秒以内に駄目になった。

25

第 6 表

工具	形 式	送 り (m)	速 度 (m)	切込み (mm)	工具寿命 (分)
実施例 9	自由配置	0.127	126/136	0.508	31
複合圧縮体No.1		0.127	126/136	0.508	23
// No.2		0.127	126/136	0.508	24
実施例12	ろう付け	0.1244	84/93	0.305	112
複合圧縮体No.2		0.1092	84/93	0.305	61

## 実施例 14

R-PBNの円板状サンプル（直径10mm、厚さ15~20mm）を、第2図に示すセルと同様の反応セルを用いて、圧力65Kbarおよび温度約2200~2300°CでCBNに転換した。第12図にR-PBN円板の平坦な表面にCuK放射線を入射させて得たX線回折図を示す。黒鉛型基礎面からの(002)および(004)反射のみが観察され、タイプ(h

≠0, k, l)の反射すべてが存在せず、サンプルの高度に配向した性質を示しており、六角形積重ね面が円板表面に平行である（即ち、c軸が円板表面に直角である）。

第13図はCBNへの転換後の無傷そのままの円板の同じ表面の回折図を示し、第14図はこの円板の一部を衝撃フライス削りして得た粉末サンプルの回折図を示す。第13図において、(002)

および(200)反射の極めて弱い強度(または欠如)は、円板が高度に配向されかつ元のR-PBNサンプルの(001)面の場合と同様にCBN(111)面が表面に平行であることを示している。従つて、元のR-PBNのc軸(001)方向は転換済みCBN円板では(111)方向となる。第14図は、より不規則な粉末サンプルでは(200)および(220)反射が顕著であることを示している。

転換済み円板の一部を順次表面研削した(約半分の厚さまで)。順次露出された表面の回折図は選択配向がサンプルの内部にまで及んでいることを示した。

本発明に従つてPBNをCBNクラスター圧縮体に変換させる方法を実施するなかで、変換、即ち高温高圧処理の温度の上昇につれて、約2200°Cの温度に達するまでは生成圧縮体の熱伝導率が徐々に増加し、その後熱伝導率が温度上昇と共に急激に増加することを見出した。また、熱伝導率が圧縮体の微結晶寸法に直接関与していることを見出した。圧縮体は、微結晶寸法に従つて約3~9W/cm²Kの測定常温熱伝導率を有することで特徴付けられる。これらの発見は次の事実により説明できると考えられる。即ち、非金属電気絶縁性結晶において、熱エネルギーは格子波(フォノン)により伝導され、フォノン平均自由行程に正比例すること、および完全結晶に関するフォノン平均行程と同じスケールでの格子欠陥がフォノン平均自由行程を減少させ、従つて熱伝導率を低下

しがちであることである。

- 比較的大きい微結晶寸法の圧縮体(Kの大きい圧縮体)は純粋なフォノン/フォノン散乱限定型熱移動に特徴的なT-1挙動の熱伝導率を呈する  
 5 (即ち、微結晶境界でフォノン散乱がほとんどまたはまったく起らない)。この圧縮体は得られる熱伝導率を限定する可能性のある二次結合剤/触媒相を含まない。最初のPBN出発材料が高純度であり、かつ清浄な条件下で処理するので、圧縮  
 10 体はフォノン散乱中心として働き熱伝導率を限定する可能性のある不純物を含まないと考えられる。また、高純度でありかつ導電相が存在しないので、この圧縮体は大きな電気抵抗、低い比誘電率および低い誘電正接を有する。  
 15 圧縮体は微結晶の選択配向を示し、PBN出発材料に特徴的な選択配向を保持する。微結晶間の界面フォノン散乱が微結晶格子の不整合度に比例するので、微結晶間の界面熱抵抗は、選択配向が原因で、CBN粉末の焼結またはHBN粉末の直接  
 20 転換により得られる不規則配向圧縮性の場合の界面熱抵抗より小さくなるだろう。

高い熱伝導率を有するCBNクラスター圧縮体を製造する実際の工程を説明するために、以下にさらに実施例を示す。

#### 25 実施例 15~30

実施例15~30では、U-PBNの端縁斜切円板形状サンプルから第3図に示す通りの反応セルにて複数個のクラスター圧縮体を製造した。

第 7 表  
高 热 伝 导 率 の 実 施 例

実施 例No.	タイプ	厚さ (mm)	密度 (g/cm³)	最高処 理温度 (°C)	処理時間 (分)	有効微結 晶寸法 (Å)	ピークK (W/cm °C)	圧縮HBN(002) 強度
15	U-PBN	2.84	3.49	2440	4-6	*	9.0	0
16	U-PBN	3.33	3.50	2440	2-3	*	7.5	0
17	U-PBN	1.60	3.50	2275	2-3	*	7.0	0
18	U-PBN	1.57	3.48	2360	2-3	*	6.7	0
19	U-PBN	3.66	3.48	2440	0-1	*	5.9	0
20	U-PBN	1.60	3.49	2190	2-3	*	4.8	0
21	U-PBN	1.95	3.49	2190	2-3	735	4.35	30
22	U-PBN	3.35	3.48	2360	0-1	882	3.82	13
23	U-PBN	3.65	3.47	**	**	686	3.45	33
24	U-PBN	2.77	3.42	2025	7	485	3.17	73

実施例No	タイプ	厚さ (mm)	密度 (g/cm³)	最高処理温度 (°C)	処理時間 (分)	有効微結晶寸法 (Å)	ピークK (W/cm² °C)	圧縮HBN(002) 強度
26	U-PBN	1.60	3.47	1860	17	475	2.95	25
27	U-PBN	1.93	3.36	1860	17	390	2.60	496
28	U-PBN	1.63	3.40	1780	17	340	2.50	242
29	HBN粉末	2.21	3.42	2440	2-3	770	1.33	0
30	複合圧縮体	.940	4.06	1500	15	320	1.07	0

\* 微結晶寸法がX線回折法で測定するには大きすぎる。

\*\* 加熱を迅速に変化させたので時間および温度条件を定められない。

実施例はすべて約70Kbarで第7表に示す温度および時間で行った。但し、実施例30は45～50Kbarで行った。第7表に示す時間は最高温度での時間である。即ち、各値は総熱処理時間から最高温度に達するまでに要する時間を引いた値である。

実施例29および30はそれぞれ従来法で直接転換されたHBN粉末圧縮体および従来のCBN複合圧縮体を示し、比較の目的で第7表に示してある。

実施例29では、直接転換HBN粉末圧縮体を製造するのに、HBN粉末（カーボランダム社製、Grade HPF）のサンプル1.4gの直接転換を行った。サンプルを第3図のセルに入れ、第7表に示す温度および時間で処理した。

転換後、実施例15～29の圧縮体を平坦かつ平行に表面研削し、X線回折により分析した。直接転換サンプルの直径は約11.7～12.4mmで、厚さは1.57～3.66mmの範囲であった。次に第7表に示すサンプル密度を測定した。最低温度で製造した実施例24、27および28を除いては、密度は実験誤差の範囲内で単結晶密度に等しい。

実施例30では、クラスター圧縮体サンプルは、複合圧縮体から炭化物基体を除去することによって製造した。炭化物痕跡が完全になくなるまで研削およびラップ仕上げした。最終厚さは0.94mmであつた。

圧縮体の有効微結晶寸法をX線回折線（またはピーク）幅の分析によつて求めた。この技術による分析は、完全結晶構造からのずれ、例えば減少した微結晶寸法、不均一な歪から生じる格子歪または格子欠陥が大きなピーク幅拡大をもたらすという事実に基づくものである。X線散乱過程の性質により、線幅の拡大は、微結晶寸法または格子欠陥間隔が約1000Å（0.1μ）以下であるときにの

み生じる。回折ビームは約1000Å以上の距離での格子歪を検出できない。

非金属絶縁性結晶において、熱エネルギーは格子波（フォノン）により伝達される。高純度ダイヤモンドやCBN単結晶のような良熱伝導性絶縁性結晶において、熱伝導フォノンの常温平均自由行程は1000Å程度またはそれ以上であり、平均自由行程は温度が低くなると増加し、温度が高くなると減少する。これらの結晶中の熱エネルギーは格子波により移動されるので、完全結晶のフォノン平均行程と同じスケールでの格子欠陥は、フォノン平均自由行程を減少し、従つて熱伝導率を低下する傾向がある（熱伝導率はフォノン平均自由行程に正比例する）。

X線回折線幅の拡大をもたらすスケールでの格子欠陥は、CBNにおける常温フォノン平均自由行程と同程度またはこれより低いオーダーである。即ち、X線回折線幅の拡大をもたらすスケールでの格子欠陥は常温熱伝導率にマイナスの影響を与えると考えられる。

微結晶寸法の減少のみに基づく線幅の拡大に関して、有効微結晶寸法または相対的結晶完成度は次の関係式から推定できる。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

但し、tは回折面に直角な方向での微結晶厚さ、θは回折角、λはX線の波長、Bはピーク幅と次式：

$$B^2 = B_N^2 - B_S^2$$

の関係にある。但し、B<sub>N</sub>は最高強度の半分で測定したピーク幅（半値幅FWHM）であり、B<sub>S</sub>は大きな微結晶寸法の参照標準のピーク幅（即ち、測定器ピーク幅）である。

上式は微結晶寸法の作用に基づく線幅の拡大に

のみ適用し、その場合であつても非常に正確なわけではなく、微結晶寸法を過小評価し勝ちであるが、「有効微結晶寸法」の相対値またはミクロスケールでの相対的結晶完全性を比較するパラメータとしては有用である。

X線回折線幅拡大の走査は、実施例15~30それぞれのCBN(111)およびCBN(220)回折ピークについて行つた。CBN(111)方向における計算有効微結晶厚さを第7表に示す。処理温度の上昇に伴なつて多かれ少なかれ微結晶寸法が増加する傾向が、PBN圧縮体に関して見られる。(220)方向においても、処理温度の上昇に伴なう寸法の同様の増加が観察された。温度拡散率について測定した残留圧縮HBNピーク強度を第7表に示す。

第3図の型式のセル内で種々の温度で形成された実施例29および他のHBN粉末転換圧縮体のX線分析は、温度の上昇とともに微結晶寸法が増加することを明らかにしている。しかし、比較的高い高温領域では重要な違いが見られる。PBN出発材料の場合、温度上昇に伴なつて微結晶寸法の漸増が起り約2200°Cの領域の温度に達するまで漸増が続くが、この温度領域から成長は温度上昇に伴なつて非常に激しく増加した。HBN出発材料の場合、温度上昇に伴なう微結晶寸法の増加割合は再転換温度まで一定であつた。

第15図に、U-PBNおよびHBN粉末の直接転換により同様に製造したクラスター圧縮体および実施例15~30の圧縮体の微結晶寸法を高温高圧処理の温度(第7表第5欄)の函数として示す。実線で囲まれた低温のU-PBN(X線)領域では、U-PBN圧縮体の微結晶寸法をX線回折線幅の拡大によって測定した。この区域の広がりは微結晶寸法対温度データに見出される変動を表わし、これはU-PBN出発材料の構造におけるロット毎の変動によるものと考えられる。これより高い温度では、U-PBN圧縮体の微結晶寸法が大きくなりすぎてX線回折では測定できなくなる。第15図にU-PBN(SEM)で示される高温領域では、走査電子顕微鏡(SEM)分析が大きな微結晶寸法の圧縮体に関して10~20+μの範囲の微結晶寸法を示した。破線のU-PBN領域はX線領域とSEM領域とをつないだものである。この領域では曲線が左へ戻しているが、微結晶寸

法が大きすぎてX線回折では測定できず、他方SEM分析には小さすぎる。HBN粉末転換圧縮体の場合には、微結晶寸法が最高温度に至るまでX線分析により測定するのに十分な小さい寸法に留まる。

U-PBNおよびHBN粉末転換圧縮体の異なる結晶成長挙動は次のように推測できる。HBN粉末出発材料は厚さ1μ未満の各別的小板型粒子よりなる。個々の粒子の転換時に、粒子における微結晶寸法が減少する。次に各粒子内で微結晶成長が起る。しかし、微結晶成長の範囲は個々の粒子の境界により限定される。即ち、微結晶成長は粒子一粒子界面を横切つては進まない。従つて、最大微結晶寸法は出発HBN粉末における個々の粉末末粒子の寸法により限定される。

しかし、PBNの場合、個別粒子が存在しない。PBN構造は非常に不規則であるが、三次元的に連続である。PBN出発材料円板は非常に不完全ではあるが1つの大きな結晶であるとみなすことができ、従つてCBNへの転換後に生じる微結晶成長はHBN粉末出発材料の場合のように個々の粒子の境界で限定されてはいない。PBNの転換はターボストラティックPBN構造から直接準非晶質CBN構造に進行し、ここから結晶成長が進行するものと考えられる。即ち、CBNの転換に先立つターボストラティックPBN構造から六方晶構造への最初の再結晶によつては転換が進まないと考えられる。PBNのターボストラティック構造は極めて高い温度まで安定であり、HBN構造への再結晶は常圧下では昇華温度(2300~2400°C)まで起らない。再結晶は低圧力の一軸方向圧縮下で、しかし2300°Cまたはそれ以上の温度、即ち高温PBN-CBN転換温度(1700~1800°C)より高い温度でのみ起る。

圧縮体の温度拡散率は、フラツシユ加熱法を用いて測定した。フラツシユ法では、圧縮体の前面に短いエネルギーバルスを加え、裏面に生じる温度上昇をモニターする。エネルギー源として固体レーザーを用いるのが好ましく、裏面温度履歴から温度拡散率を計算する。-100°Cから650°Cまでの温度範囲にわたつて測定を行つた。

測定した温度拡散率 $\alpha$ を次式に従つて熱伝導率kに変換する。

$$k = \alpha C_p \rho$$

但し、 $C_p$ は比熱、 $\rho$ は密度である。高度は浮沈法により測定し、比熱は既知の値を用いた。

第16図に熱伝導率の測定値をプロットして示す。第16図には高純度銅、多結晶および単結晶BeOの熱伝導率とともに、種々の窒素濃度のI

a型天然単結晶ダイヤモンドの常温熱伝導率の値を参照値として合わせ示す。

第7表および第16図から、U-PBN圧縮体について処理温度の上昇に伴なう熱伝導率の増加が確かめられる。このことは第17図にグラフ表示されている。即ち、第17図では実施例16～18、20、21および24～28の-50℃での熱伝導率を最高処理温度の函数としてプロットしてある。

処理温度の上昇に伴なう  $k$  の増加は、有効微結晶寸法が多かれ少なかれほど増加し、かつ残留未転換HBN相の量が減少する結果である。これらの現象は双方とも低い処理温度では  $k$  の減少に寄与する。常温領域では、高温および低温U-PBN圧縮体間で熱伝導率が3~4倍改善される。この差は、結晶欠陥（減少した微結晶寸法）から生じるフォノン散乱の増加および低温圧縮体中の残留未転換HBN相から生じる熱抵抗の増加に帰せられる。

最良のU-PBN圧縮体の常温熱伝導率は、直  
接転換HBN粉末圧縮体（実施例29）と比較して  
6～8倍高く、複合圧縮体（実施例30）と比較して  
約10倍高い。その上、HBN粉末転換圧縮体の  
熱伝導率は、同様のX線回折線幅の拡大を示す  
PBN圧縮体と比較して著しく低い（約4倍）。

HBN粉末転換圧縮体の特別な熱抵抗は、この圧縮体における粒子間熱抵抗の増加に帰せられる。同じく、複合圧縮体の熱伝導率は、同等のX線回折線幅の拡大を有するU-PBN圧縮体よりも著しく低く、これも複合圧縮体における粒子間熱抵抗の増加に帰せられる。

銅と比較して、本発明のPBN圧縮体は高い熱伝導率を有し、常温から200°Cまでの範囲で2倍近く向上している。本発明のPBN圧縮体の熱伝導率は、測定した温度範囲にわたって多結晶BeOを十分に超えている（常温領域において約4倍の向上）。

第18図に本発明の1実施例を示す。本発明の高い熱伝導率を有するCBNクラスター圧縮体の熱伝導性2.5×を用いて電子計算2.5×用のヒ

トシンクを得る。熱消散すべき装置 251 に関して、装置 251 と大きなヒートシンク 257との間に、合金層 255 のろう付けにより高熱伝導性材料 253 (CBN クラスター圧縮体) を結合する。

5 る。

層255を形成する技術では、J.Phys.D: Appl. Phys.9巻(1976年)225頁のハドソン(Hudson)の論文に記載されているような極めて薄いスパッタリングされたエピタキシャルニッ

10 ケル薄膜を用て基板を金属化し、またナップ(Knapp)らの米国特許出願第645786号(1975年12月31日出願)に記載されているような高熱伝導率の銀基材結合合金を用いる。

本発明を特定の方法および装置について説明し  
たが、本発明はこれらの特定の構成または構造に  
限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で  
種々の変更が可能である。

## 図面の簡単な説明

第1A図、第1B図および第1C図はそれぞれ  
20 HBN、CBNおよびWBNの原子結晶構造を示す  
模型図。第2図は本発明の方法に用いる反応セル  
の第1好適例を収容した高温高圧装置を示す軸方  
向断面図。第3図は本発明の方法に用いる高温高  
圧反応セルの第2好適例を示す軸方向断面図。第  
25 4図および第5図はそれぞれ本発明の方法に用い  
る反応セルの別の実施例を示す軸方向断面図。第  
6図はパンディーウェントーフの窒化硼素状態図  
(図中、S-CBN: 安定CBN、L: 液体)。

第7図は本発明の好適作動領域を示す第6図の  
30 窒化硼素状態図の一部の拡大図(図中○転換例、  
斜線=転換度:□再転換例、斜線=再転換度)。

第8図は本発明に従つて製造したクラスター圧縮体を組込んだ切削工具インサートの斜視図。第9図、第10図および第11図はそれぞれ本発明35に従つて製造したクラスター圧縮体工具と従来の

複合圧縮体工具とを比較して圧縮体工具の摩耗と時間との関係を示すグラフ(第9図はInconel718旋削時の工具摩耗、速度110~120表面m/分、送り0.127mm/回転、切込み0.508mm、切削剤=水+油、そしてNo.2; 標準No.2; Ex.11; 実施例11。第10図はT-1工具鋼旋削時の工具摩耗、速度126~136表面m/分、送り0.127mm/回転、切込み0.508mm、切削剤乾式、そしてNo.1; 標準No.1; No.2; 標準No.2; Ex.9; 実施例9。第11

1図はT-1焼入鋼旋削時の工具摩耗、速度84~93表面m/分、送り0.1092mm/回転、切込み0.305mm、切削剤乾式、そしてNo.1;標準No.1、Ex.12;実施例12。)

第12図はR-PBNのX線回折図。第13図はR-PBNから転換された本発明のCBNクラスター圧縮体円板のX線回折図。第14図はR-PBNから転換された本発明のCBNクラスター圧縮体の粉碎粉末サンプルのX線回折図。第15図は本発明のクラスター圧縮体の微結晶寸法と処理温度との関係を示すグラフ(図中、CBN-D; CBN(111)方向、PCC; 粉末転換圧縮体; X; X線、RC; 再転換)。

第16図は本発明のクラスター圧縮体および他の材料の熱伝導率と材料温度との関係を示すグラフ。

フ(図中、15-28; U-PBN圧縮体、29; HBN粉末転換圧縮体、30; 複合圧縮体、A; 単結晶BeO、B; 多結晶BeO、C; 高純度銅、◆; Ia型ダイヤモンドN=1.7×10<sup>20</sup>、◆; Ia型ダイヤモンドN=3.5×10<sup>20</sup>)。

第17図は本発明のクラスター圧縮体の熱伝導率と処理温度との関係を示すグラフ(図中、RC; 再転換)

第18図は本発明のCBN圧縮体をヒートシンクとして設けた電子装置を示す断面図。

11, 13, 15, 201……セル、53, 103, 203……加熱管、55, 205……シールド管、57, 59, 105, 107, 109, 111……栓、85, 113, 213……PBN出発材料。

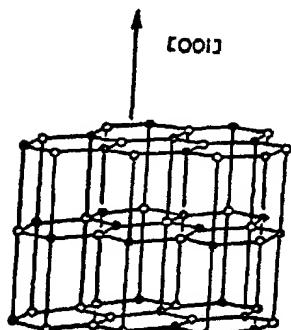


FIG. 1A

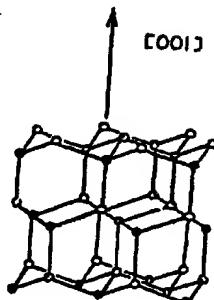


FIG. 1C

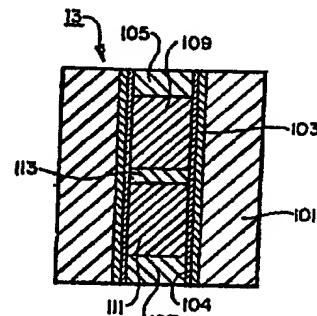


FIG. 4

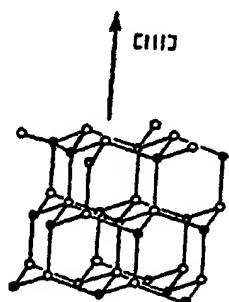


FIG. 1B

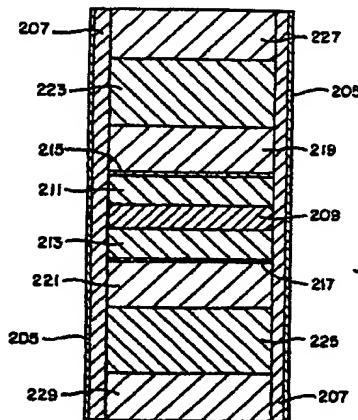


FIG. 3

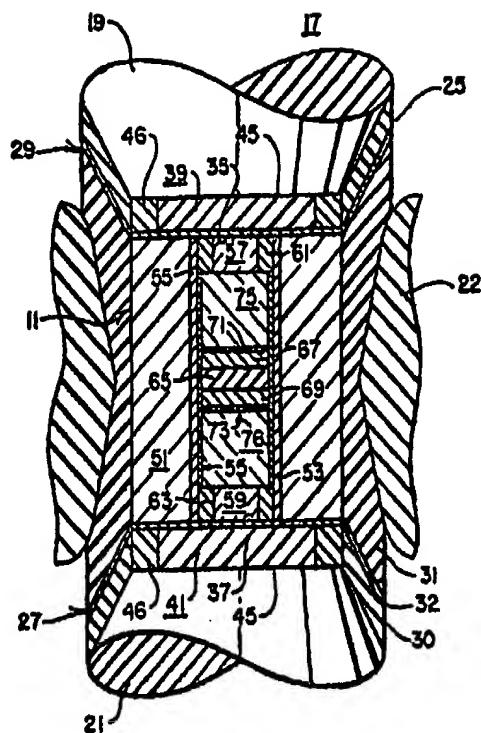


FIG. 2

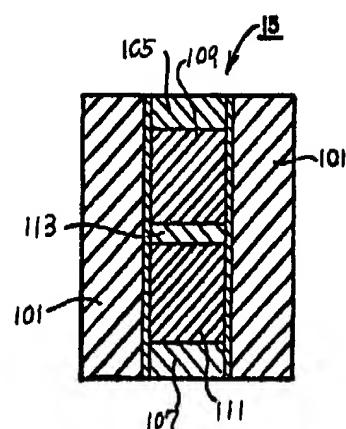


FIG. 5

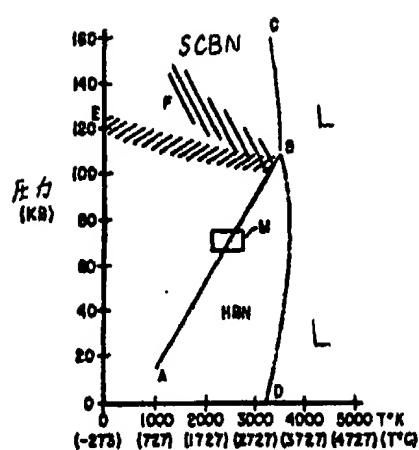


FIG. 6

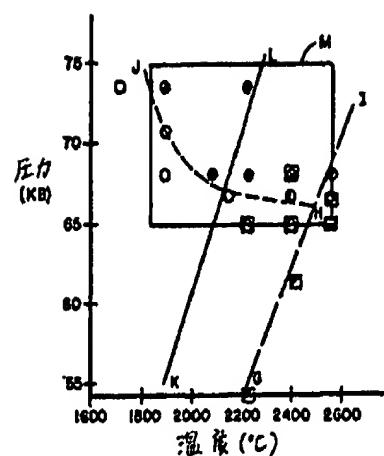
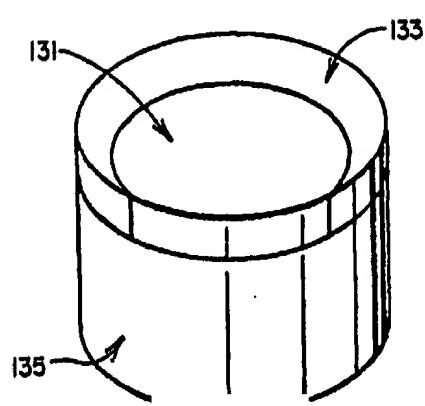
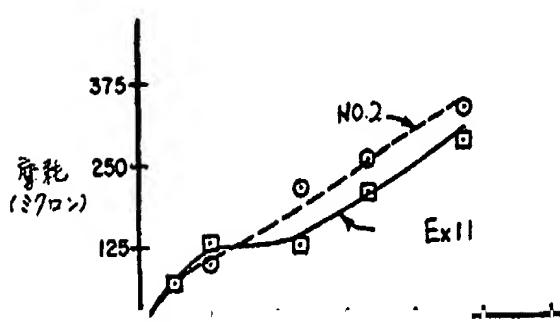


FIG. 7



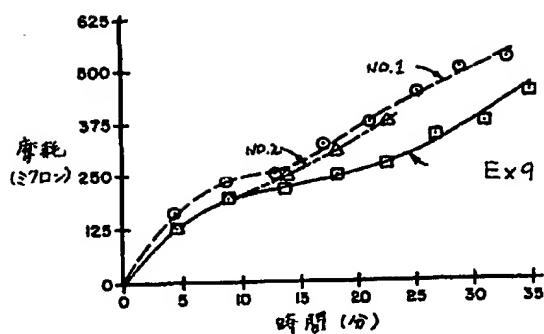


FIG. 10

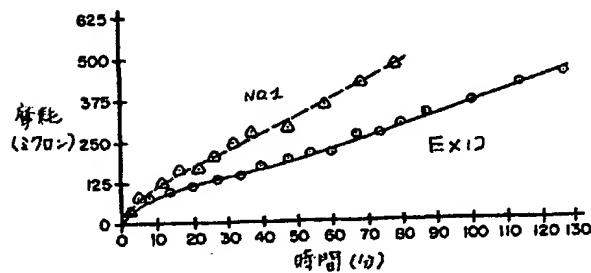


FIG. 11

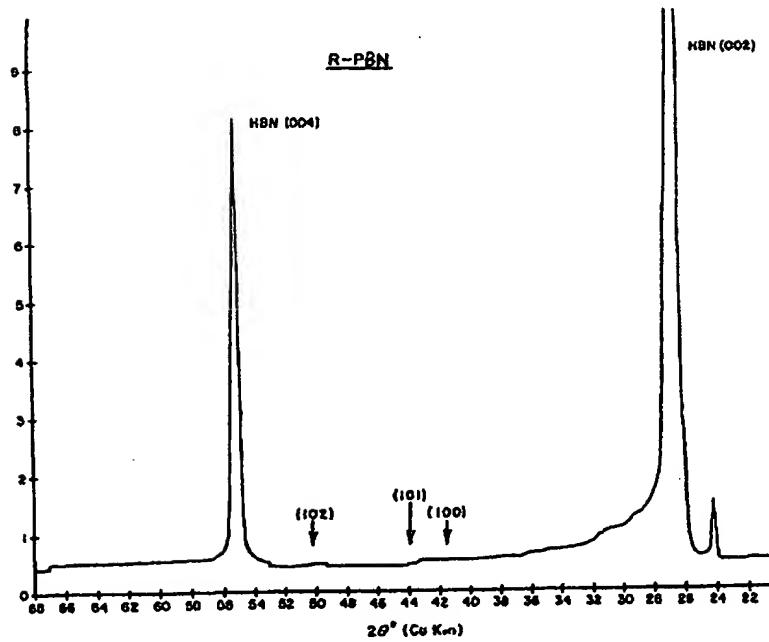


FIG. 12

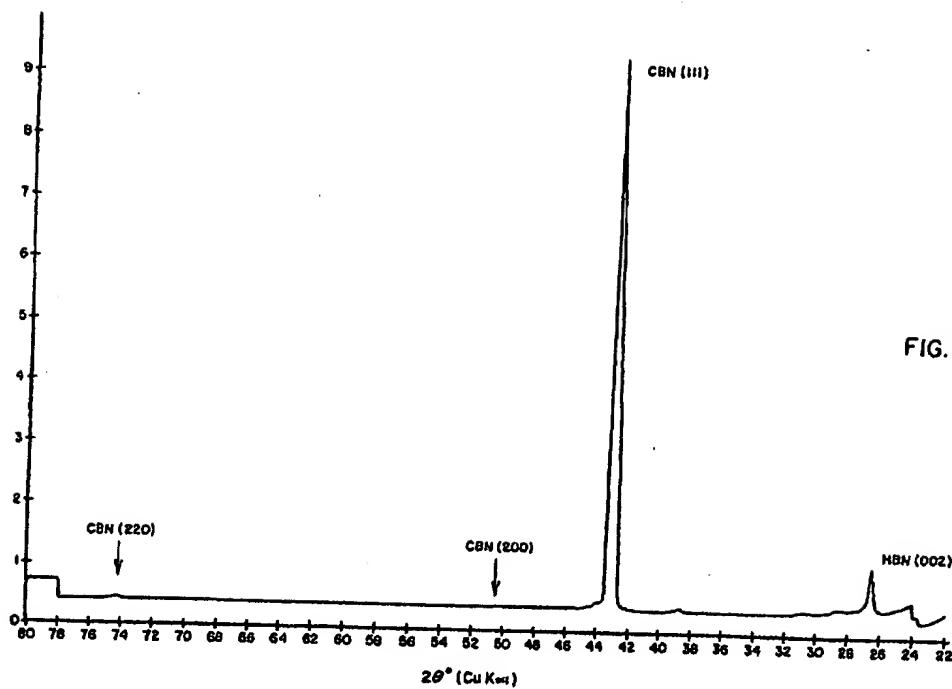


FIG. 13

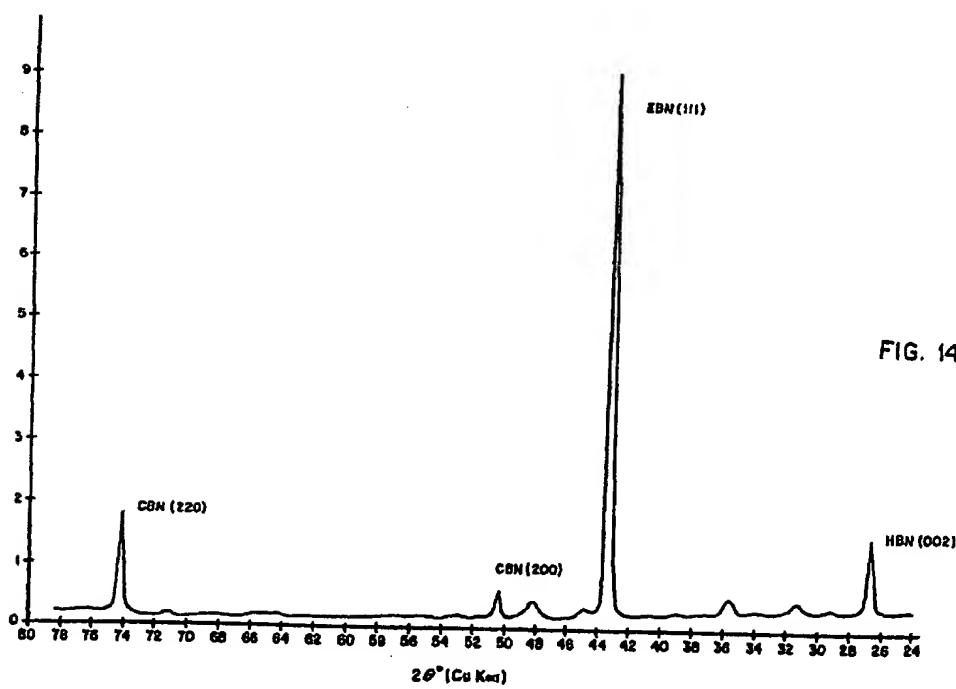
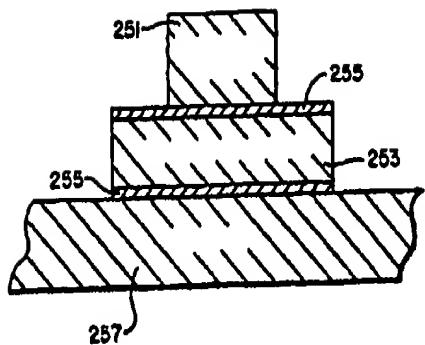
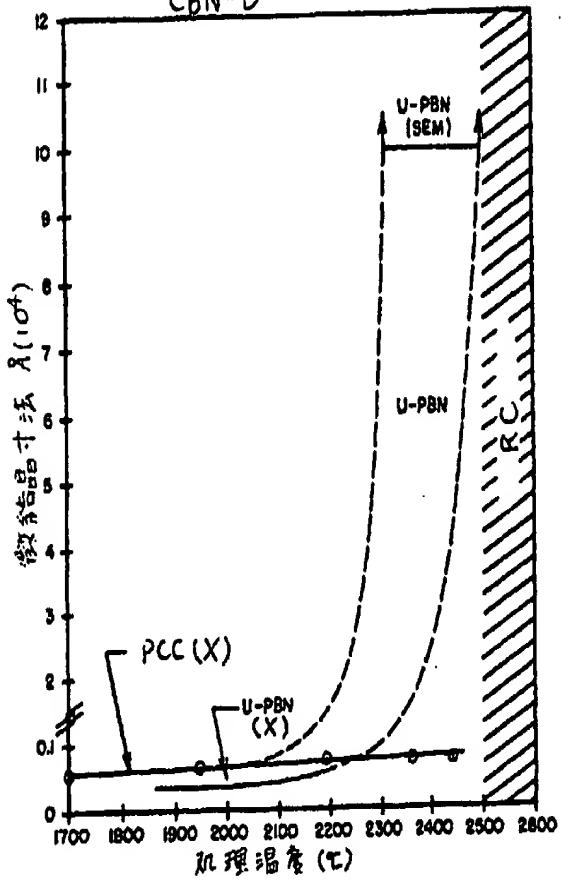
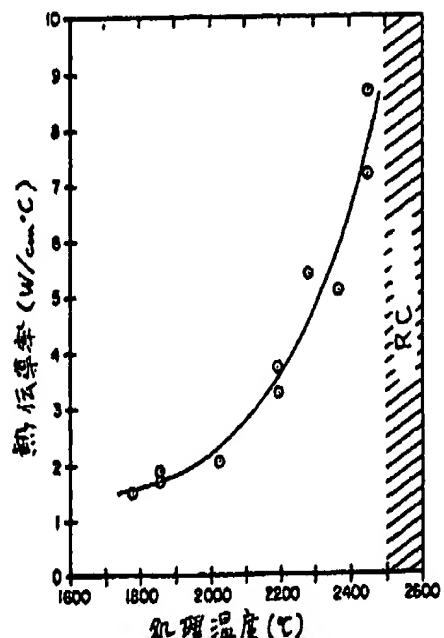
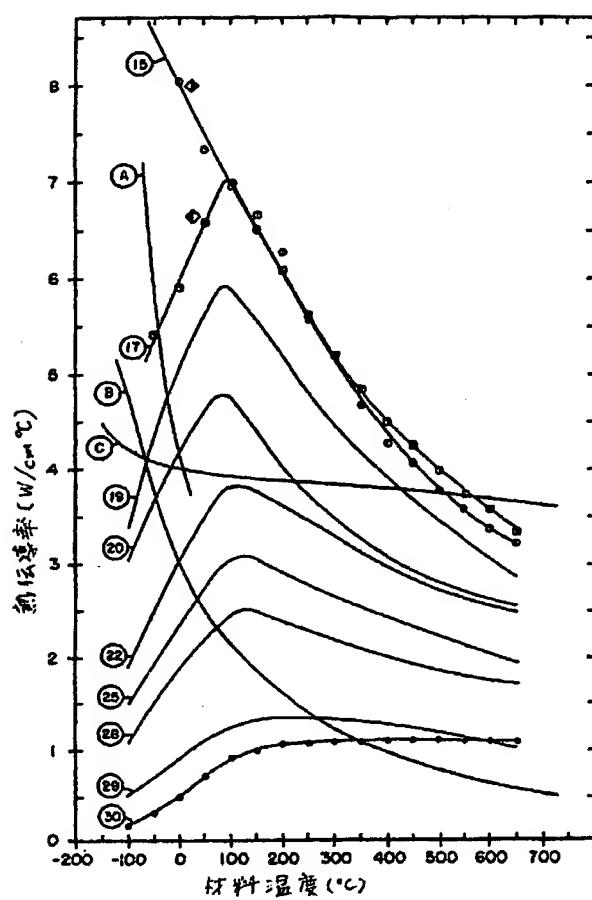


FIG. 14

FIG. 15  
微結晶寸法寸温度  
CBN-D

FIG. 18

FIG. 16